

## Bestimmung des Gesamtkationengehaltes von Wässern

Von Dr. HEINZ HOEK, Basel

Die Gesamtkationen und insbesondere Alkaliionen ließen sich bis jetzt nur umständlich und die Alkaliionen nur ungenau und zeitraubend bestimmen. Es wird eine titrimetrische Schnellmethode für die Erfassung der Gesamtkationen und der Alkaliionen in Wässern angegeben.

Mit den üblichen titrimetrischen Methoden der Wasseruntersuchung lassen sich u. a. bestimmen: Die Bicarbonate durch Titration mit 0,1 n-HCl gegen Methylorange; die gesamten Erdalkalien nach der BLACHERSchen Kaliumpalmitattitration oder nach der Komplexonmethode.

Unter der Voraussetzung, daß in einem Wasser keine Alkalisalze enthalten sind und keine anderen Kationen außer den Erdalkalien, läßt sich aus diesen beiden Bestimmungen errechnen:

1. der totale Kationengehalt;
2. die Verteilung dieser Kationen auf Bicarbonate und mineralisierende Salze.

Sobald ein Wasser Alkaliionen oder andere Kationen außer den Erdalkalien enthält, läßt sich dieses Verfahren nicht mehr anwenden, da man mit einer Härtebestimmung nicht mehr die Summe der Kationen erfaßt. Nun weiß man sehr oft nicht zum voraus, ob ein Wasser noch andere Kationen außer den Erdalkalien enthält. Um dies analytisch quantitativ festzustellen, besaß man zwei Verfahren: die Bestimmung aller Anionen  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  und Umrechnung der gefundenen Werte in Äquivalente oder französische Grade. Die totale Summe der Kationen entspricht dann diesem Wert, da ja ebensoviele Äquivalente Kationen vorhanden sein müssen wie Anionen. Die Differenz zwischen dem totalen Kationengehalt und der Gesamthärte stellt den Gehalt eines Wassers an Kationen außer Ca und Mg dar, der fast immer aus Alkalien besteht. Man kann also die Alkalien aus dieser Differenz berechnen, oder aber man kann sie auch direkt aus dem Analysenrückstand bestimmen.

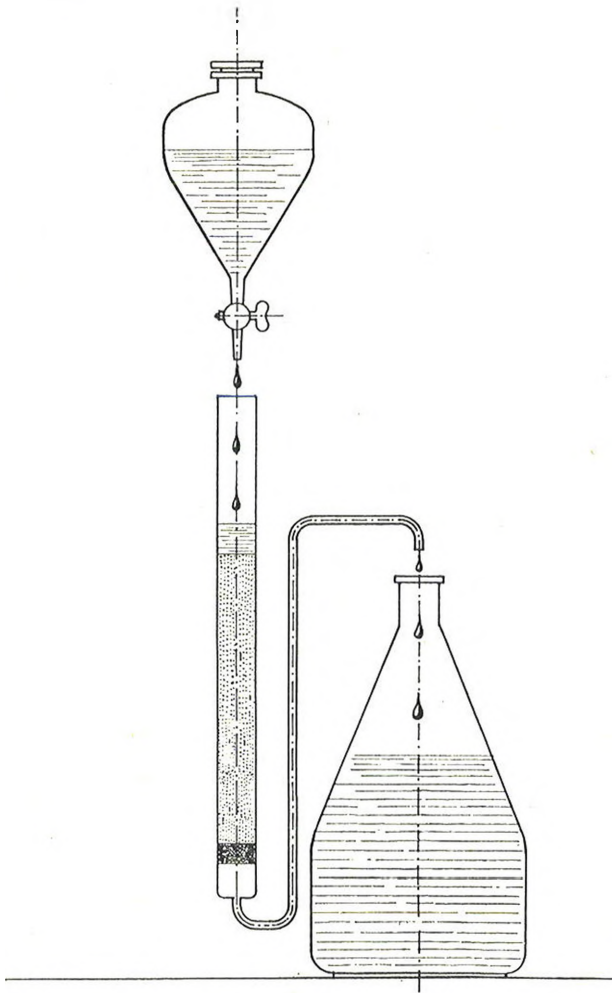
Die Bestimmung der Gesamtanionen und Berechnung der Alkalien ist zeitraubend, die direkte Bestimmung der Alkalien zeitraubend und ungenau. Gelingt es, sämtliche Metallkationen in einem Wasser gegen Wasserstoffionen auszutauschen, d. h. sämtliche Salze in ihre freien Säuren, so entsteht für die kohlen-sauren Salze freie Kohlensäure, für die mineralisierenden Salze freie Mineralsäure. Die entstandene Mineralsäure läßt sich mit Methylorange als Indikator mittels 0,1 n-Lauge titrieren. Man hat dann auf einfache und schnelle Weise durch Addi-

tion der durch Titration mit 0,1 n-HCl gefundenen Bicarbonate und der mit 0,1 n-Lauge titrierten Mineralsäuren die Summe der Gesamtanionen in einem Wasser und damit auch die der Kationen. Durch Subtraktion der bei der Härtebestimmung gefundenen Ca- und Mg-Ionen von diesem Wert bekommt man, wie vorher schon gezeigt, die Kationen außer Ca und Mg, daher fast stets die Menge der Alkaliionen.

Mit Hilfe von Ionenaustauschern läßt sich nun die Überführung der Metallionen in Wasserstoffionen ohne weiteres und quantitativ bewerkstelligen.

Im vorliegenden Falle wurde ein Kationenaustauscher auf Kunstharzbasis «Amberlite IR-100» verwendet. Es handelt sich hierbei um ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt, dessen Benzolkerne Sulfogruppen tragen. Dieses Material stellt eine feste Säure dar. Die sauren Gruppen werden durch die Wasserstoffatome der Sulfogruppen gebildet. Diese feste Säure füllt man in feinkörniger Form in hoher Schicht in ein Glasrohr ein, läßt das zu untersuchende Wasser in langsamem Strome von oben nach unten durch die so gebildete «Säule» fließen. Dabei reagieren die Wasserstoffionen des Kationenaustauschers mit den Metallionen des Wassers nach dem Massenwirkungsgesetz. Zunächst überwiegen die Wasserstoffionen des Harzes bei den kleinen Konzentrationen, in denen die Metallionen des Wassers vorhanden sind, weit. Das sich bildende Gleichgewicht zwischen Wasserstoff und Metallionen ist ein dynamisches. Es verschiebt sich beim Durchfließen des Wassers durch die Säule laufend in der Richtung der Aufnahme der Metallionen durch den Austauscher und der Abgabe von Wasserstoffionen an das Wasser. Man erhält so lange einen an Metallionen freien Auslauf am unteren Ende der Säule und damit eine vollständige Aufspaltung der Salze in freie Säuren, als im untersten Teile der Säule die im Ionenaustauscher vorhandenen Wasserstoffionen stark überwiegen. Nach Erschöpfung des Austauschers werden durch Hindurchleiten starker Mineralsäure (am besten HCl, um  $\text{CaSO}_4$ -Ausfällungen zu vermeiden) die aufgenommenen Metallionen gegen Wasserstoffionen im Ionenaustauscher zurück ausgetauscht. Der Austauscher wird — wie man sagt — regeneriert. Durch anschließendes Durchspülen von Wasser wird die überschüssige Regeneriersäure entfernt. Der Austauscher liegt wieder in der Wasserstoffform vor und kann von neuem verwendet werden.

In der Praxis bewährte sich folgende Arbeitsweise:



Ein oben offenes Glasrohr — Innendurchmesser 15 mm mit einer Höhe von ca. 350 mm — erhält einen am tiefsten Punkt liegenden Auslauf mit Schwannenhals, um Leerlaufen zu verhindern. In seinen unteren Teil wird eine hochporöse Glasfritte eingeschmolzen oder Glaswolle eingelegt. Auf diese Unterlage bringt man nach erfolgter halber Füllung des Glasrohres mit Leitungswasser 50 cm<sup>3</sup> «Amberlite IR-100 H» auf, die eine Schicht von ca. 270 mm Höhe bilden. Durch diese Säule tropft man mit einer Geschwindigkeit von ca. 20 cm<sup>3</sup>/Min. — am besten aus einem höherstehenden Tropftrichter — 300 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Wassers. Die ersten 200 cm<sup>3</sup> dienen dazu, das in den Poren des Austauschers befindliche Wasser vollkommen zu verdrängen. Die nächsten 100 cm<sup>3</sup> fängt man auf. Sie werden mit einigen Tropfen Methylorangefärbung versetzt und mit 0,1N-NaOH bis zum Umschlagpunkt nach Gelb titriert. Die erhaltenen Kubikzentimeter geben die im Liter Wasser enthaltenen Milliäquivalente Mineralsäure und damit auch die entsprechende Menge mineralisierender Salze (Chloride, Sulfate, Nitrate, Nitrite) an, die im Wasser enthalten waren, und aus denen die Mineralsäure entstanden ist.

Die im Glasrohr enthaltene Menge «Amberlite IR-100 H» reicht für wenigstens fünf Bestimmungen, wie eben beschrieben, aus. Vor Durchführung der nächsten verdrängt man einfach die von der vorherigen im Porenvolumen befindliche Wassermenge, wie beschrieben, und fängt dann 100 cm<sup>3</sup> für die Titration auf.

Nach Durchführung von fünf Bestimmungen ersetzt man vorteilhafterweise die erschöpften 50 cm<sup>3</sup> Austauscher durch neue, da dies am schnellsten geht und der Preis für die geringen Mengen Austauscher nicht ins Gewicht fällt. Natürlich kann man ohne weiteres den erschöpften Austauscher auch, wie besprochen, durch Säureregeneration wieder in die Wasserstoffform verwandeln.

Die beiden aufgeführten Beispiele der Analyseergebnisse (Tab. 1)

1. eines Wassers, das praktisch alkalischfrei ist,
2. eines Wassers, das Alkalisalze, entsprechend ca. 1,5–2,0 französischen Härtegraden im Mittel enthält,

zeigen, daß man mit Hilfe der angegebenen neuen Titrationmethode den Alkalisalzgehalt der Wässer rasch feststellen kann, und daß die erhaltenen Ergebnisse mit der direkten Bestimmung der Alkalisalze innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Die Zeitersparnis gegenüber den bekannten Methoden ist beträchtlich, die Genauigkeit größer.

Tabelle 1

	1. Probe 7. 12. 1947	2. Probe 8. 12. 1947
pH	7,6	7,7
Gesamthärte	18,0	17,5
Vorübergehende Härte	7,75	8,25
Bleibende Härte	10,25	9,25
Total mineralisierender Salze NO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> , + Cl <sup>-</sup> , titriert als Auslauf aus vollständig regeneriertem «Amberlite IR-100 H»	fr. <sup>o</sup> 10,5	11
= Verbrauch cm <sup>3</sup> 0,1 N- NaOH auf 100 cm <sup>3</sup> Wasser	2,1	2,2
Gesamtsalzgehalt = mineralisierender Salze + Carbonate	fr. <sup>o</sup> 18,25	19,25
Differenz zwischen Gesamtsalzgehalt und Gesamthärte = Kationengehalt des Wassers außer Ca und Mg als Alkalisalze in französischen Härtegraden	fr. <sup>o</sup> 0,25	1,75
Direkte Na-Bestimmung als NaNO <sub>3</sub> /l	fr. <sup>o</sup> Spuren	28 mg NaNO <sub>3</sub> = 1,65 fr. <sup>o</sup>

\* fr.<sup>o</sup> = französische Härtegrade

(1 Milliäquivalent = 5 französische Härtegrade)